

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EP 04/12341

15. 11. 2004



REC'D 02 DEC 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 58 883.3

**Anmeldetag:** 16. Dezember 2003

**Anmelder/Inhaber:** Wella AG,  
64274 Darmstadt/DE

**Bezeichnung:** Mittel und Verfahren zum oxidativen Färben von  
Keratinfasern

**IPC:** A 61 K, A 61 Q

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Juli 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

Stremme

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**

## B e s c h r e i b u n g

### Mittel und Verfahren zum oxidativen Färben von Keratinfasern

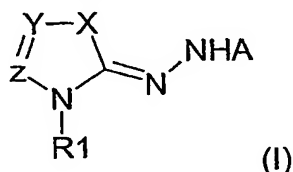
Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein gebrauchsfertiges Mittel zur Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Seide, Wolle oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches (i) ein heterozyklisches Hydrazon-Derivat und (ii) eine CH-aktive Verbindung und (iii) ein Oxidationsmittel enthält, ein Mehrkomponenten-Kit sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern unter Verwendung dieses Färbemittels.

Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Endresultat hauptsächlich in die Gruppe der Oxidationsfärbemittel oder der Tönungen unterteilt. Oxidationsfärbemittel eignen sich hervorragend für die Abdeckung von höheren Grauanteilen, hierbei werden die bei einem Grauanteil von bis zu 50 % verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als oxidative Tönungen bezeichnet, während die bei einem Grauanteil von über 50 % oder zum "Hellerfärben" verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als sogenannte oxidative Farben bezeichnet werden. Direktziehende Farbstoffe sind hauptsächlich in nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) enthalten. Einige direktziehende Farbstoffe, wie zum Beispiel Nitrofarbstoffe, können aufgrund ihrer geringen Größe in das Haar eindringen und es -zumindest in den äusseren Bereichen- ~~direkt anfärben~~. Derartige Tönungen sind sehr haarschonend und überstehen in der Regel 6 bis 8 Haarwäschen. Direktziehende Farbstoffe werden ebenfalls oft in oxidativen Färbemitteln zur Erzeugung bestimmter Nuancen beziehungsweise zur Intensivierung der Farbe eingesetzt.

Aus der DE-A 1 922 400 ist die Verwendung von Hydrazonen zur Färbung von Keratinfasern bekannt. Diese Färbemittel können jedoch die an Färbemittel gestellten Anforderungen nicht in jeder Hinsicht, insbesondere im Hinblick auf Glanz und Intensität der Färbungen, erfüllen.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass bei Verwendung einer Kombination aus bestimmten heterozyklischen Hydrazonen und bestimmten CH-aktiven Verbindungen in Gegenwart eines Oxidationsmittels intensive und brillante Färbungen erhalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein gebrauchsfertiges Mittel zur Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Seide oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es (a) mindestens ein Hydrason-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel oder N-R2 ist,

Y gleich C-R3 oder Stickstoff ist und

Z gleich C-R4 oder Stickstoff ist,

mit der Bedingung, dass der heterozyklische Teil der Verbindung der Formel (I) maximal drei Heteroatome enthält;

A Wasserstoff, eine Acetylgruppe, eine Trifluoracetylgruppe, eine Formylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylsulfonylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe darstellt;

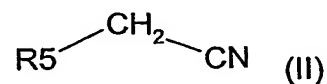
R1 und R2 gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit

einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Sulfonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Formylgruppe, eine -C(O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte -C(O)-Phenylgruppe, eine -C(O)NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte -C(O)NH-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellen;

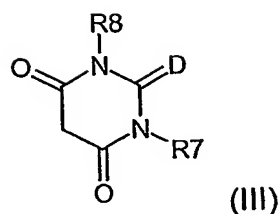
**R3** und **R4** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-aminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylaminogruppe, eine Carboxylgruppe, eine -C(O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte -C(O)O-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Naphtylgruppe darstellen;

und wenn **Y** und **Z** gleich C-R3 und C-R4 sind, **R3** und **R4** gemeinsam mit dem Restmolekül ein heterozyklisches oder carbozyklisches, gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bilden können;

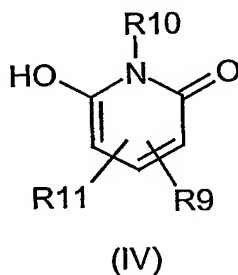
(b) mindestens eine CH-aktive Verbindung der Formeln (II) bis (IX) enthält, mit



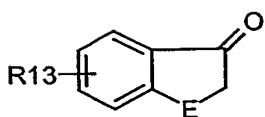
worin **R5** eine Cyanogruppe, eine Carbonylfunktion (CO)-R6, mit **R6** gleich einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, einer Aminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylaminogruppe, einer Arylaminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe oder einer Arylgruppe, darstellt;



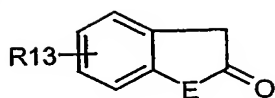
worin **R7** und **R8** gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Monohydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Polyhydroxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine Poly-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, oder eine carbozyklische oder heterozyklische, substituierte oder unsubstituierte aromatische Verbindung darstellen, und **D** gleich einem Schwefelatom oder Sauerstoffatom ist;



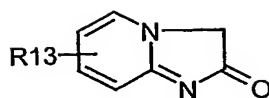
worin **R9** gleich einem Wasserstoffatom, einer Nitrilgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer carbozyklischen oder heterozyklischen aromatischen Verbindung oder einer Carbonylfunktion (CO)-R12 ist, mit **R12** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, einer Aminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylaminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe oder einer Arylgruppe, und **R10** und **R11** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Monohydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Polyhydroxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine Poly-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, oder eine carbozyklische oder heterozyklische aromatische Verbindung darstellen;



(V)



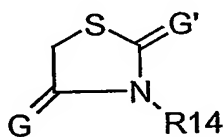
(VI)



(VII)

worin E gleich einem Sauerstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Aminogruppe  $\text{NR}'$  ist, mit  $\text{R}'$  gleich Wasserstoff oder einer substituierten oder unsubstituierten  $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -Alkylgruppe, und

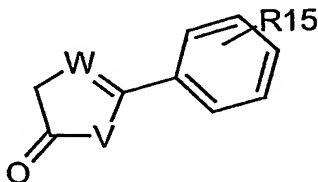
**R13** ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom (Cl, Br, J, F), eine Hydroxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine  $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -Alkylgruppe, eine Monohydroxy- $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -alkylgruppe, eine Polyhydroxy- $(\text{C}_2\text{-C}_{12})$ -alkylgruppe, eine Mono- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -alkoxy- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -alkylgruppe, eine Poly- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -alkoxy- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -alkylgruppe, eine Amino- $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -alkylgruppe, eine carbozyklische oder heterozyklische aromatische Verbindung, ein Carboxamid oder ein Sulfonamid darstellt;



(VIII)

worin G und  $\text{G}'$  gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Aminogruppe  $\text{NR}''$  darstellen, mit  $\text{R}''$  gleich Wasserstoff oder einer substituierten oder unsubstituierten  $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -Alkylgruppe, und

**R14** gleich Wasserstoff, einer substituierten oder unsubstituierten  $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -Alkylgruppe, oder einer ~~carbozyklischen~~ oder heterozyklischen, substituierten oder unsubstituierten aromatischen Verbindung ist;

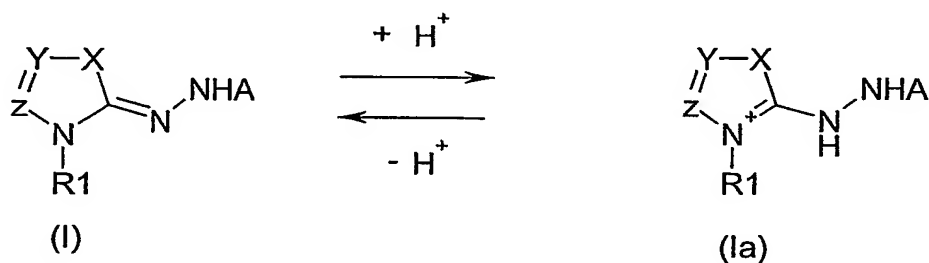


(IX)

worin **V** gleich einem Sauerstoffatom oder einer Aminogruppe  $\text{NR}'''$  ist, mit  $\text{R}'''$  gleich Wasserstoff oder einer substituierten oder unsubstituierten  $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -Alkylgruppe, und

**R15** ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom (Cl, Br, J, F), eine Hydroxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine  $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -Alkylgruppe, eine Monohydroxy- $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -alkylgruppe, eine Polyhydroxy- $(\text{C}_2\text{-C}_{12})$ -alkylgruppe, eine Mono- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -alkoxy- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -alkylgruppe, eine Poly- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -alkoxy- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -Alkylgruppe, eine Amino- $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -Alkylgruppe, eine carbocyclische oder heterocyclische aromatische Verbindung, ein Carboxamid oder ein Sulfonamid darstellt; und (c) mindestens ein Oxidationsmittel enthält.

Je nach dem pH-Wert des Mittels kann die Verbindung der Formel (I) auch im Gleichgewicht mit der Verbindung der Formel (Ia) vorliegen:



Bevorzugte Hydrazone sind Hydrazonderivate der Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche Salze, bei denen gilt:

(i) **X** ist gleich Schwefel, **Y** ist gleich C-R3, **Z** ist gleich C-R4 und **A** stellt ein Wasserstoffatom dar, oder

(ii) **X** ist gleich N-R2, **Y** ist gleich Stickstoff und **A** stellt ein Wasserstoffatom;

wobei Hydrazonderivate der Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche Salze mit **X** gleich Schwefel, **Y** gleich C-R3, **Z** gleich C-R4 und **A** gleich Wasserstoff besonders bevorzugt sind.

Als Beispiel für die Verbindungen der Formel (I) können die folgenden Verbindungen, sowie deren Salze, genannt werden:

3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-4-(2-naphthalenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro 3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
 3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4,5-Diphenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,



4-Amino-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril,  
 4,5-Dimethyl-3-ethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester,  
 5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-(1-Methylethyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4,5-Diphenyl-3-(2-methylpropyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3,4-Diphenyl-5-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)carbonyl]-4-methyl-  
 thiazolcarbonsäureethylester,  
 3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,

3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid,  
 [(2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäure-  
 hydrazid,  
 3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon,  
 3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,

3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propansulfon-  
säure,  
6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propansulfonsäure,  
2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäureethylester-hydrazon,  
3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd,  
3-Methyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
3-Phenyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
3-Methyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon  
3-Phenyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Diethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dihydroxyethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Diaminoethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-methoxy-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3,4-Trimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-phenyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
4-Carboxy-1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
4-Amino-1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
~~1,5-Dimethyl-4-dimethylamino-4-imidazolin-2-on-hydrazon,~~  
1,3-Dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Diethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Dihydroxyethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Diaminoethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3,5-Trimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,

5-Methoxy-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
 5-Brom-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
 4,6-Dibrom-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
 5-Chlor-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
 1,3-Dimethyl-5-nitro-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
 1,3-Dimethyl-6-nitro-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
 1,4-Dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 1,4-Dihydroxyethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 1,4-Diaminoethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 1,3,4-Trimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 1,4-Dimethyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 1,4-Dimethyl-3-methoxy- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 1,4-Dimethyl-3-dimethylamino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 4-Carboxy-1,4-dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 4-Amino-1,4-dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 4-Butyl-1-methyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,3,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 4-Methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 4-Hydroxyethyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 4-Aminoethyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 4-Methyl-2-phenyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 2-Methoxy-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 2-Anilino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 2-Amino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 2-Dimethylamino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 4-Methyl-2-(methylthio)- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 4-(5-Hydrazono-4,5-dihydro-4-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-benzensulfonyl  
 fluorid,  
 4-Methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,

4-Hydroxyethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 4-Aminoethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 4-Methyl-3-phenyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 3-Methoxy-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 3-Amino-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 3-Dimethylamino-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 3-Carboxy-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
 1,4-Dimethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 1,4-Dihydroxyethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 1,4-Aminoethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 1,3,4-Trimethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
 1,4-Dimethyl-3-phenyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon und  
 4-Methyl-3-phenyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon.

Unter den Verbindungen der Formel (I) sind die folgenden  
 Thiazolon-hydrazon-Derivate sowie deren Salze besonders bevorzugt:

3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
 3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4,5-Diphenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
 4-Amino-2-hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril,  
 4,5-Dimethyl-3-ethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester,  
 5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4,5-Diphenyl-3-(1-methylethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4,5-Diphenyl-3-(2-methylpropyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

3-Phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon  
3,4-Diphenyl-5-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)carbonyl]-4-methyl-  
thiazolcarbonsäureethylester,  
3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure,

2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid,  
 [(2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäure-  
 hydrazid,  
 3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon,  
 3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 2,3-Dihydro-2-hydrazono-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure,  
 2,3-Dihydro-2-hydrazono-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propansulfonsäure,  
 6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure,  
 2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäureethylester-hydrazon,  
 3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon und  
 2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd.

Die Verbindungen der Formel (I) sind zum Teil im Handel erhältlich. Sie  
 können jedoch auch nach aus der Literatur bekannten Syntheseverfahren,  
 beispielsweise der Vorschrift in Research Disclosure 174, Seite 42 - 44  
 (1978), oder in Analogie zu den in der DE-A 1 049 381 beschriebenen  
 Verfahren hergestellt werden.



Als CH-aktive Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) bis (IX) können insbesondere die folgenden Verbindungen sowie deren Salze genannt werden:

Cyanoessigsäure, Cyanoessigsäuremethylester, Cyanoessigsäureethylester, Malonsäuredinitril, Pivaloylacetonitril, 2-Cyano-acetamid, 2-Cyano-1-methyl-4-nitrobenzol, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl-thiobarbitursäure, 1-Methyl-1,2-dihydro-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-pyridin-3-carbonitril, 1-Ethyl-1,2-dihydro-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-pyridin-3-carbonitril, 1-Hydroxyethyl-1,2-dihydro-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-pyridin-3-carbonitril, 1,3-Dihydro-2H-indol-2-on, Benzofuran-3(2H)-on, 2-Phenyl-3,5-dihydroimidazol-4-on, 3-Indoxylacetat, 2-Thioxo-4-thiazolidinon und 4-Oxo-2-thioxo-3-thiazolidinyl-essigsäure, wobei die folgenden Verbindungen besonders bevorzugt sind: Cyanoessigsäure, Cyano-essigsäuremethylester, Cyanoessigsäureethylester, Malonsäuredinitril, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl-thiobarbitursäure, 1,3-Dihydro-2H-indol-2-on, 2-Thioxo-4-thiazolidinon und 4-Oxo-2-thioxo-3-thiazolidinyl-essigsäure.

Das erfindungsgemäße Färbemittel wird in Verbindung mit einem Oxidationsmittel verwendet. Als Oxidationsmittel kommen die in Haarfärbemittel üblicherweise verwendeten Oxidationsmittel, wie zum Beispiel Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte, Persalze wie Persulfatsalze und Perboratsalze, oder Persäuren sowie enzymatische Oxidationssysteme, aber auch die Luftoxidation in Betracht.

Als bevorzugte Oxidationsmittel kommen Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte (z.B. Natriumpercarbonat, Harnstoffperoxid etc.), und die Persalze wie Persulfatsalze und Perboratsalze, beispielsweise Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat oder Ammoniumpersulfat sowie deren Mischungen, in Betracht.

Die Oxidationsmittel sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) sowie den Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) zusätzlich weitere übliche, physiologisch unbedenkliche, direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der kationischen und anionischen Farbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Chinonfarbstoffe und der Triphenylmethanfarbstoffe enthalten.

Die direktziehenden Farbstoffe sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) in einer Menge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) sowie die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) und die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) werden in der Regel getrennt voneinander aufbewahrt und erst kurz vor der Anwendung miteinander vermischt und mit dem Oxidationsmittel versetzt. Es ist jedoch auch möglich, sofern die Verbindungen der Formel (I), die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) und das Oxidationsmittel in fester Form vorliegen, diese gemeinsam abzapacken und das gebrauchsfertige Färbemittel (A) kurz vor der Anwendung durch Vermischen der Verbindungen der Formel (I), der Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) und des Oxidationsmittels mit Wasser oder einer die übrigen

Bestandteile des Mittels enthaltenden flüssigen Zubereitung herzustellen. Ebenfalls ist es möglich, sofern die Verbindungen der Formel (I) und die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) in fester Form vorliegen, diese gemeinsam abzapacken und das gebrauchsfertige Färbemittel (A) kurz vor der Anwendung durch Vermischen der Verbindungen der Formel (I) und der Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) mit dem Oxidationsmittel herzustellen.

Das erfindungsgemäße Färbemittel besteht somit in der Regel aus mehreren Komponenten, welche vor der Anwendung miteinander vermischt werden. Vorzugsweise liegt das Mittel in Form eines 2-Komponenten-Kits, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I) enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) und gegebenenfalls ein Oxidationsmittel enthält, oder eines 3-Komponenten-Kits, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I) enthält, einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) enthält, und einer ein Oxidationsmittel enthaltenden 3. Komponente (A3), vor.

Besonders bevorzugt ist ein 3-Komponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I) enthält, einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) enthält, und einer ein Oxidationsmittel enthaltenden 3. Komponente (A3).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mehrkomponenten-Kit, bestehend aus einem Mittel der Komponente (A1) und einem Mittel der Komponente (A2), wobei das Oxidationsmittel auch getrennt von

der Komponente (A2) als Komponente (A3) abgepackt sein kann, sowie gegebenenfalls einem Mittel zur Einstellung des pH-Wertes (Alkalisierungsmittel oder Säure). Selbstverständlich können auch die Mittel der Komponenten (A1) und (A2) aus mehreren Einzelkomponenten bestehen, welche erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander vermischt werden. Ebenfalls ist ein 2-Komponenten-Kit möglich, dessen 1. Komponente aus einem die Verbindungen der Formel (I), die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) und gegebenenfalls ein Oxidationsmittel, sofern die Verbindungen der Formel (I), die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) und das Oxidationsmittel in fester Form vorliegen, sowie gegebenenfalls weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthaltenden Pulver besteht, und dessen 2. Komponente Wasser oder eine flüssige kosmetische Zubereitung ist. Bevorzugt ist ein 2-Komponenten-Kit, dessen 1. Komponente aus einem die Verbindungen der Formel (I), die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) und das Oxidationsmittel sowie gegebenenfalls weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthaltenden Pulver besteht, und dessen 2. Komponente Wasser oder eine flüssige kosmetische Zubereitung ist.

Die Zubereitungsform für die Komponenten (A1) und (A2) sowie das gebrauchsfertige Färbemittel (A) kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion sein. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Verbindung der Formel (I) beziehungsweise der Verbindung der Formeln (II) bis (IX), und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels, mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche in Färbemitteln verwendete Zusätze in Lösungen, Cremes,

Emulsionen, Gelen oder Aerosolschäumen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propanediol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothen-säure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)).

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) beträgt jeweils etwa 6 bis 12, vorzugsweise etwa 7 bis 11. Zur Einstellung des für die Färbung gewünschten pH-Wertes des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) können alkalisierende Mittel, wie zum Beispiel Ammoniak, Aminosäuren, Alkanolamine, Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkaliacetate, Erdalkaliacetate, Ammoniumcarbonate, Alkalicarbonat, Erdalkalicarbonat, Alkalisilikate, Erdalkalisilikate oder Ammoniumsilikate, oder Säuren, wie zum Beispiel

Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure oder Borsäure, zugesetzt werden.

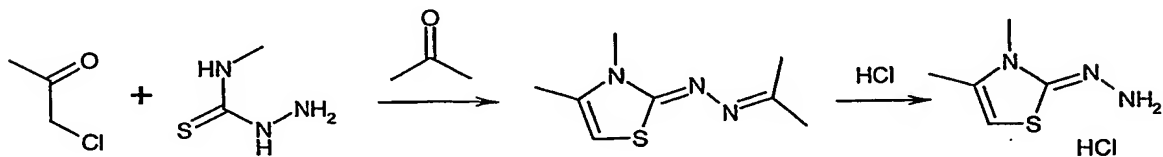
Das gebrauchsfertige Färbemittel wird unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der Komponenten (A1) und (A2) bzw. (A1) und (A2) und (A3) -gegebenenfalls unter Zusatz eines Alkalisierungsmittel oder einer Säure- hergestellt und sodann auf die Faser, insbesondere menschliche Haare, aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe läßt man diese Mischung etwa 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise etwa 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von etwa 20 bis 50 °C, insbesondere bei etwa 30 bis 40 °C einwirken. Anschließend wird die Faser mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet.

Das erfindungsgemäße Färbemittel ermöglicht eine gleichmäßige, intensive, brillante und dauerhafte Färbung der Fasern, insbesondere von Keratinfasern, wie zum Beispiel menschlichen Haaren.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

## Beispiele

### Beispiel 1: Synthese von 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid



**Stufe A: 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-(1-methylethyliden)hydrazon**

21 g (200 mmol) 4-Methyl-3-thiosemicarbazid werden in 1000 ml Aceton 2 Stunden lang unter Rückfluss erwärmt. Dann wird die Lösung tropfenweise mit 20,4 g (220 mmol) Chloraceton versetzt. Die Reaktionsmischung wird sodann 7 Stunden lang unter Rückfluss erwärmt, und anschließend eingeeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton umkristallisiert. Es werden 23 g eines orangefarbenen Pulvers (63% der Theorie) erhalten.

Schmelzpunkt: 139 – 139,6 °C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  = 6,72 (s, breit, 1H, H-C(5));  $\delta$  = 3,67 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,27 (d, J= 0,9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-C(4));  $\delta$  = 2,17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  = 169,16; 164,14; 139,02 (C(4)); 103,36 (C(5)); 34,47 (CH<sub>3</sub>N); 24,60; 19,91; 13,53 (CH<sub>3</sub> (C4)).

MS (ESI): 184 (M<sup>+</sup> +1)

**Stufe B: 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid**

3,5 g (19 mmol) 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-(1-methylethyliden)hydrazon aus Stufe 1 werden in 60 ml 6M Salzsäure bei 50 °C 30 Minuten lang erwärmt. Die Reaktionsmischung wird anschließend eingeeengt und das Rohprodukt sodann aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 2 g (60% der Theorie) eines rosafarbenen Pulvers erhalten.

Schmelzpunkt: 156,4 – 156,6 °C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  = 6,58 (q, J= 0,9 Hz, 1H, H-C(5));  $\delta$  = 3,41 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,18 (d, J= 0,9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-C(4)).

MS (ESI): 144 (M<sup>+</sup> +1).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  = 172,30 (C(2)); 138,79 (C(4)); 101,43 (C(5)); 32,92 (CH<sub>3</sub>N); 13,40 (CH<sub>3</sub> (C4)).

CHN-Analyse: (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S (0,96 HCl) (0,5 EtOH)):

	% C	% H	% N	% S	% Cl
berechnet:	35,81	6,49	20,88	15,93	16,90
gefunden:	35,20	6,30	21,00	15,40	16,80

**Beispiele 2 - 6: Färbemittel mit 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

Komponente (A1)

4,00 g	Decylpolyglucose, 50 %ige wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,00 g	Ethanol
0,45 g	3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Komponente (A2)

Y g	CH-aktive Verbindung gemäß Tabelle 1
0,40 g	Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden die vorstehend genannten Bestandteile homogen miteinander vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen-Färbemittels (A) wird mit Natronlauge, Natriumcarbonat oder Ammoniak auf den in der Tabelle 1 angegebenen Wert eingestellt.

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird auf gebleichtes Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült, mit



einem handelsüblichen Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült, und sodann getrocknet.

Die Einsatzmenge der CH-aktiven Verbindung der Formeln (II) bis (IX) sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Tabelle 1:**

Bsp. Nr.	Verwendete CH-aktive Verbindung (Menge in g)	pH-Wert	Farbton
2	Thiobarbitursäure (0,36 g)	9,3	gelb
3	1,3-Dihydro-2H-indol-2-on (0,33 g)	9,8	gelb
4	2-Thioxo-4-thiazolidinon (0,33 g)	9,2	orange
5	Cyanoessigsäureethylester (0,28 g)	9,7	gelb-grün
6	Malonsäuredinitril (0,17 g)	9,1	gold-gelb

**Beispiele 7 + 8: Färbemittel mit 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

**Komponente (A1)**

4,00 g	Decylpolyglucose, 50 %ige wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,00 g	Ethanol
0,58 g	3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon Hydrochlorid hydrat
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Komponente (A2)

Y g	CH-aktive Verbindung gemäß Tabelle 2
0,40 g	Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden die vorstehend genannten Bestandteile homogen miteinander vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird -falls erforderlich- mit Natronlauge, Natriumcarbonat, Ammoniak oder Zitronensäure auf den in der Tabelle 2 angegebenen Wert eingestellt.

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird auf gebleichtes Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült, und sodann getrocknet.

Die Einsatzmenge der CH-aktiven Verbindung der Formeln (II) bis (IX) sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

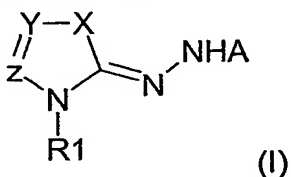
Tabelle 2:

Bsp. Nr.	Verwendete CH-aktive Verbindung (Menge in g)	pH-Wert	Farbton
7	Thiobarbitursäure (0,50 g)	9,3	kupferfarben
8	Malonsäuredinitril (0,17 g)	9,1	gold-gelb

Alle in der vorliegenden Anmeldung angegebenen Prozentzahlen stellen -soweit nicht anders angegeben- Gewichtsprozente dar.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Gebrauchsfertiges Mittel zur Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es (a) mindestens ein Hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel oder N-R2 ist,

Y gleich C-R3 oder Stickstoff ist und

Z gleich C-R4 oder Stickstoff ist,

mit der Bedingung, dass der heterozyklische Teil der Verbindung der Formel (I) maximal drei Heteroatome enthält;

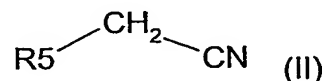
A Wasserstoff, eine Acetylgruppe, eine Trifluoracetylgruppe, eine Formylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylsulfonylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe darstellt;

R1 und R2 gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Sulfonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Formylgruppe, eine -C(O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte -C(O)-Phenylgruppe, eine -C(O)NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte -C(O)NH-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellen;

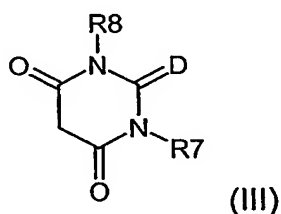
R3 und R4 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine gesättigte oder ungesättigte

(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-aminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylamino-  
gruppe, eine Carboxylgruppe, eine -C(O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte -C(O)O-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Naphtylgruppe darstellen;  
und wenn Y und Z gleich C-R3 und C-R4 sind, R3 und R4 gemeinsam mit dem Restmolekül ein heterozyklisches oder carbozyklisches, gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bilden können;

(b) mindestens eine CH-aktive Verbindung der Formeln (II) bis (IX) enthält, mit

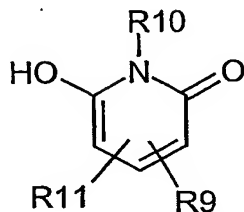


worin R5 eine Cyanogruppe, eine Carbonylfunktion (CO)-R6, mit R6 gleich einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, einer Aminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylaminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe oder einer Arylgruppe, darstellt;



worin R7 und R8 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Monohydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Polyhydroxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine Poly-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, oder eine carbozyklische oder heterozyklische, substituierte oder unsubstituierte aromatische Verbindung darstellen,

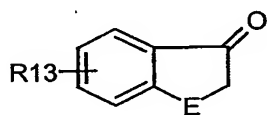
und **D** gleich einem Schwefelatom oder Sauerstoffatom ist;



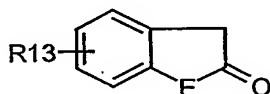
(IV)

worin **R9** gleich einem Wasserstoffatom, einer Nitrilgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer carbozyklischen oder heterozyklischen aromatischen Verbindung oder einer Carbonylfunktion (CO)-R<sub>12</sub> ist, mit **R12** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, einer Aminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylaminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe oder einer Arylgruppe, und

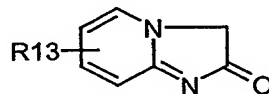
**R10** und **R11** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Monohydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Polyhydroxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine Poly-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, oder eine carbozyklische oder heterozyklische aromatische Verbindung darstellen;



(V)



(VI)

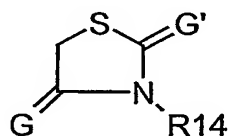


(VII)

worin **E** gleich einem Sauerstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Aminogruppe NR' ist, mit R' gleich Wasserstoff oder einer substituierten oder unsubstituierten (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, und

**R13** ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Monohydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Polyhydroxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, eine Poly-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-

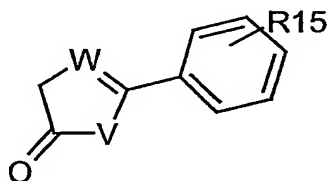
C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, eine Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine carbozyklische oder heterozyklische aromatische Verbindung, ein Carboxamid oder ein Sulfonamid darstellt;



(VIII)

worin **G** und **G'** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Aminogruppe NR'' darstellen, mit R'' gleich Wasserstoff oder einer substituierten oder unsubstituierten (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, und

**R14** gleich Wasserstoff, einer substituierten oder unsubstituierten (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, oder einer carbozyklischen oder heterozyklischen, substituierten oder unsubstituierten aromatischen Verbindung ist;



(IX)

worin **V** gleich einem Sauerstoffatom oder einer Aminogruppe NR''' ist, mit R''' gleich Wasserstoff oder einer substituierten oder unsubstituierten (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, und

**R15** ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Monohydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Polyhydroxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, eine Poly-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine carbocyclische oder heterocyclische aromatische Verbindung, ein Carboxamid oder ein Sulfonamid darstellt;

und (c) mindestens ein Oxidationsmittel enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) gilt X gleich Schwefel, Y gleich C-R3, Z gleich C-R4 und A gleich Wasserstoff ist.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydrazon-Derivat der Formel (I) ausgewählt ist aus 3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Methoxy)-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäure-ethylester, 3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäure-ethylester, 4-Amino-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril, 4,5-Dimethyl-3-ethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-

3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester, 5-Methyl-3-(1-methylethyl)-  
 4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-(1-methylethyl)- 2(3H)-  
 thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-(2-methyl-  
 propyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-  
 hydrazon, 4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-  
 3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-  
 thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-  
 hydrazon, 3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-4-  
 methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Phenyl-2(3H)-  
 thiazolon-hydrazon, 4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-  
 thiazolon-hydrazon, 4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-  
 hydrazon, 4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Diphenyl-5-  
 methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-  
 hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)-carbonyl]-4-methyl-  
 thiazolcarbonsäureethylester, 3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-  
 benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Chlor-3-methyl-2(3H)-  
 benzothiazolon-hydrazon, 7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-  
 hydrazon, 6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
 5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 7-Methoxy-3-methyl-  
 2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-  
 benzothiazolon-hydrazon, 5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-  
 hydrazon, 6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-5-  
 nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-6-nitro-2(3H)-  
 benzothiazolon-hydrazon, 5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-



hydrazon, 6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid, [(2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäurehydrazid, 3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon, 3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propansulfonsäure, 6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure, 2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäure-ethylester-hydrazon, 3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon und 2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die CH-aktive Verbindungen ausgewählt ist aus Cyanoessigsäure, Cyanoessigsäuremethylester, Cyanoessigsäure-ethylester, Malonsäuredinitril, Pivaloylacetoneitril, 2-Cyano-acetamid, 2-Cyano-1-methyl-4-nitrobenzol, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl-thiobarbitursäure, 1-Methyl-1,2-dihydro-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-pyridin-3-carbonitril, 1-Ethyl-1,2-dihydro-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-pyridin-3-carbonitril,

1-Hydroxyethyl-1,2-dihydro-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-pyridin-3-carbonitril, 1,3-Dihydro-2H-indol-2-on, Benzofuran-3(2H)-on, 2-Phenyl-3,5-dihydroimidazol-4-on, 3-Indoxylacetat, 2-Thioxo-4-thiazolidinon und 4-Oxo-2-thioxo-3-thiazolidinyl-essigsäure.

5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte, Persalzen, Persäuren und enzymatischen Oxidationssystemen.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Wasserstoffperoxid und dessen Anlagerungsprodukten und Persulfatsalzen.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es die Hydrazone-Derivate der Formel (I) und die CH-aktive Verbindung der Formeln (II) und (IX) und das Oxidationsmittel jeweils in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 0,01 bis 10 Gewichtsprozent eines physiologisch unbedenklichen, direktziehenden Farbstoffs aus der Gruppe der kationischen und anionischen Farbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe, der Nitrofarbstoffe, der Azorfarbstoffe, der Chinonfarbstoffe und der Triphenylmethanfarbstoffe enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 7 bis 11 aufweist.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

11. 2-Komponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindung der Formel (I) enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die CH-aktive Verbindung der Formeln (II) und (IX) und ein Oxidationsmittel enthält.

12. 3-Komponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindung der Formel (I) enthält, einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die CH-aktive Verbindung der Formeln (II) und (IX) und ein Oxidationsmittel enthält, und einer 3. Komponente (A3), welche ein Mittel zur Einstellung des pH-Wertes enthält.

13. 2-Komponenten-Kit, bestehend aus einer pulverförmigen Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I), die CH-aktive Verbindung der Formeln (II) und (IX) und ein Oxidationsmittel sowie gegebenenfalls weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthält, und einer flüssigen kosmetische Zubereitung (A2).

14. 3-Komponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I) enthält, einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die CH-aktive Verbindung der Formeln (II) und (IX) enthält, und einer ein ~~Oxidationsmittel~~ enthaltenden 3. Komponente (A3).

15. Verfahren zum Färben von Haaren bei dem ein Färbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10 auf die Haare aufgetragen wird und nach

einer Einwirkungszeit von 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet wird.

## Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein gebrauchsfertiges Mittel zur Färbung von Keratinfasern, welches (i) mindestens ein heterozyklisches Hydrazon-Derivat der Formel (I) und (ii) mindestens eine CH-aktive Verbindung der Formel (II) bis (IX) und (iii) mindestens ein Oxidationsmittel enthält, ein Mehrkomponenten-Kit sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern unter Verwendung dieses Mittels.

